

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009653174 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-346724/199344

XRAM Acc No: C93-153482

XRPX Acc No: N93-267815

Liquid crystal display devices - with steep threshold characteristic curve and excellent contrast, improved response speed and high electrical holding ratio, etc.

Patent Assignee: SHARP KK (SHAF )

Inventor: AWANE K; FUJIMORI K; HIRAI T; KOHZAKI S; KONDO M; KURATATE T;

MAJIMA K; ONISHI N; SHINOMIYA T; YAMADA N

Number of Countries: 006 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 568355	A2	19931103	EP 93303337	A	19930428	199344 B
JP 6175109	A	19940624	JP 92327037	A	19921207	199430
JP 6186542	A	19940708	JP 92337651	A	19921217	199432
JP 6214218	A	19940805	JP 9377253	A	19930402	199436
EP 568355	A3	19940608	EP 93303337	A	19930428	199526
US 5473450	A	19951205	US 9354454	A	19930427	199603
EP 568355	B1	20000621	EP 93303337	A	19930428	200033
DE 69328887	E	20000727	DE 628887	A	19930428	200042
			EP 93303337	A	19930428	

Priority Applications (No Type Date): JP 9378378 A 19930405; JP 92110223 A 19920428; JP 92211846 A 19920807; JP 92286487 A 19921023; JP 92309082 A 19921118; JP 92312444 A 19921120; JP 92315419 A 19921125; JP 92321024 A 19921130; JP 92327037 A 19921207; JP 92337651 A 19921217; JP 9330996 A 19930219; JP 9377253 A 19930402

Cited Patents: No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref; DE 4104183; EP 552508; GB 1376926; JP 2153318; US 4295712; US 4891152; US 4971719; WO 8909807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 568355	A2	E	100	G02F-001/1339	
-----------	----	---	-----	---------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB NL

JP 6175109	A	16	G02F-001/1333	
------------	---	----	---------------	--

JP 6186542	A	11	G02F-001/1333	
------------	---	----	---------------	--

JP 6214218    A       15 G02F-001/1333  
EP 568355    A3       G02F-001/1339  
US 5473450    A       84 G02F-001/13  
EP 568355    B1 E       G02F-001/1339

Designated States (Regional): DE FR GB NL

DE 69328887   E       G02F-001/1339 Based on patent EP 568355

Title Terms: LIQUID; CRYSTAL; DISPLAY; DEVICE; STEEP; THRESHOLD;

CHARACTERISTIC; CURVE; CONTRAST; IMPROVE; RESPOND; SPEED; HIGH; ELECTRIC; HOLD; RATIO

Derwent Class: A85; G06; L03; P81; U14

International Patent Class (Main): G02F-001/13; G02F-001/1333; G02F-001/1339

International Patent Class (Additional): C09K-019/02; C09K-019/38;

C09K-019/54; G02F-001/1335; G02F-001/1337

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPI0

(c) 2004 JPO & JAPI0. All rts. reserv.

04542318 \*\*Image available\*\*

LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 06-214218 [JP 6214218 A]

PUBLISHED: August 05, 1994 (19940805)

INVENTOR(s): YAMADA NOBUAKI

KURATATE TOMOAKI

KANZAKI SHUICHI

APPLICANT(s): SHARP CORP [000504] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-077253 [JP 9377253]

FILED: April 02, 1993 (19930402)

INTL CLASS: [5] G02F-001/1333

JAPI0 CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment)

JAPI0 KEYWORD:R005 (PIEZOELECTRIC FERROELECTRIC SUBSTANCES); R011 (LIQUID CRYSTALS)

JOURNAL: Section: P, Section No. 1822, Vol. 18, No. 581, Pg. 100, November 07, 1994 (19941107)

ABSTRACT

PURPOSE: To sufficiently improve a response speed and to maintain a high holding rate.

CONSTITUTION: A liquid crystalline compound 9 is fixed near the boundaries between liquid crystal drops 8 enclosed by high-polymer walls 7 and the high-polymer walls 7. Phase separation is, therefore, distinctly executable and the boundaries are driven at the time of voltage impression. Driving force is intensified by bond of the immobilized liquid crystal molecules to the high-polymer walls 7 at the time of voltage off. The liquid crystal molecules have chemical stability if the liquid crystalline compound having an F atom and Cl atom in the molecule is used for the liquid crystal material of the F system or Cl system. Further, the liquid crystal molecules having an optically active functional group exist at the boundaries with the high-polymer walls 7 and the regulating force from the high-polymer walls 7 acts on the liquid crystal drops 8 in addition to the orientation regulating force from the substrates if the liquid crystalline compound having a polymerizable functional group and optically active groups within the molecule. is used for the ferroelectric liquid crystal.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-214218

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 F 1/1333

識別記号

庁内整理番号

9225-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平5-77253

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(31)優先権主張番号 特願平4-321024

(32)優先日 平4(1992)11月30日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 山田 信明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 倉立 知明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 神崎 修一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

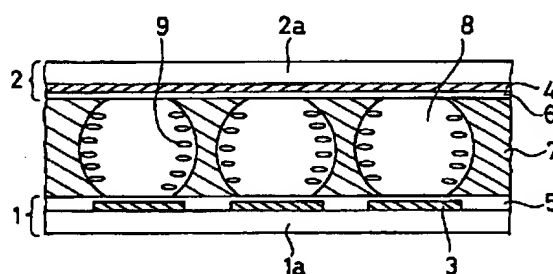
(74)代理人 弁理士 山本 秀策

(54)【発明の名称】 液晶表示素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 応答速度を十分に改善でき、高い保持率を維持できるようにする。

【構成】 高分子壁7にて包囲された液晶滴8を高分子壁7との界面近傍で液晶性化合物9が固定される。このため、相分離を明確に行うことができ、また電圧印加時に界面が駆動され、電圧OFF時には固定化された液晶分子の高分子壁7への結合によりドライビングフォースが強くなる。F系やC1系の液晶材料に対し、分子中にF原子やC1原子を有する液晶性化合物を用いると、液晶分子が化学的安定性を持つ。更に、強誘電性液晶に対し、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有する液晶性化合物を用いると、分子壁7との界面に光学的に活性な官能基を有する液晶分子が存在し、基板からの配向規制力以外に、高分子壁7からの規制力が液晶滴8に作用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向配設した一對の基板の間に設けられた表示媒体が、高分子壁にて液晶滴が包囲されると共に、液晶滴の高分子壁との界面近傍に液晶性化合物が固定された構成である液晶表示素子。

【請求項2】 前記液晶性化合物が分子内にF原子及び／又はC1原子を有し、前記液晶滴が分子内にF及び／又はC1元素を有する液晶材料からなる請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項3】 前記液晶性化合物が分子内に光学活性基を有し、前記液晶滴が強誘電性液晶からなる請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項4】 前記高分子壁が液晶を有する化合物で形成されている請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項5】 前記高分子壁が液晶を有する化合物で形成され、表示媒体を電圧無印加状態とした場合において、該高分子壁と前記液晶滴とが、前記一對の基板の表示媒体側に設けられた配向膜に基づき、同一の配向状態となっている請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項6】 前記液晶滴及び前記高分子壁が二色性色素を含んで形成されている請求項4又は5記載の液晶表示素子。

【請求項7】 対向配設した一對の基板の間に表示媒体が設けられた液晶表示素子の製造方法において、対向配設した一對の基板の間に、液晶材料と、少なくとも一種の分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を含んでなる重合性化合物との混合物を注入する工程と、該混合物を重合反応させて、該反応に伴う相分離により高分子壁にて液晶滴が包囲された表示媒体を形成する工程と、を含む液晶表示素子の製造方法。

【請求項8】 前記液晶性化合物に、分子内に重合性官能基とF原子及び／又はC1原子とを有するものを使用し、前記液晶滴に分子内にF及び／又はC1元素を有する液晶材料を含んだ材料を使用する請求項7記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項9】 前記液晶性化合物に、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有するものを使用し、前記液晶滴に強誘電性液晶を用いる請求項7記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項10】 前記重合性化合物が光硬化性を有する場合、前記混合物に規則的な強弱を有する状態で光を照射して前記表示媒体を形成する請求項7、8及び9のいずれか1つに記載の液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、TN、FLC、ECB、STN、PDLCなどのモードに適用でき、高分子壁で包囲された多数の液晶滴を有する構成とされた高分

子分散型の液晶表示素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の液晶表示素子としては、電気光学効果を利用したものが知られており、ネマティック液晶を用いたTN型や、STN型のものが実用化されている。また、表示媒体に強誘電性液晶を用いたものも提案されている。これらは、偏光板を要するものであり、また配向処理を必要とするものである。一方、偏光板を必要としない液晶表示素子としては、動的散乱(DS)効果を利用したもの、相転移(PC)効果を利用したもの等がある。

【0003】 最近、偏光板を必要とせず、しかも配向処理も必要としない液晶表示素子として、支持媒体として機能する高分子壁で多数の液晶滴を包囲した構成の高分子分散型のものが提案されている。かかる高分子分散型の液晶表示素子は、液晶の複屈折性を利用し、透明または白濁状態を電氣的にコントロールして表示を行うものである。具体的には、液晶分子の常光屈折率と高分子壁の屈折率とを一致させ、電圧を印加して液晶分子の配向が揃うときには透明状態を表示し、電圧を印加しない時には液晶分子の配向の乱れによる光散乱状態を表示するものである。

【0004】 上述した液晶表示素子を製造する方法としては、以下の方法が提案されている。①液晶をポリマーカプセルに包含する方法(特表昭58-501631) ②液晶と光硬化性又は熱硬化性樹脂とを混合し、樹脂を硬化することにより液晶を析出させ、樹脂中に液晶滴を形成する方法(特表昭61-502128) ③ポリマー及び液晶の混合物と、この混合物を溶解させる溶剤とを混合した物から溶剤を除去することにより、液晶とポリマーとの相分離状態を形成させる方法(特開昭59-226322)

しかしながら、上述した各提案方法による場合には、作製された高分子分散型液晶表示素子の液晶滴中に未反応のモノマー、オリゴマーが残存し、この残存物により液晶の粘性が上がり応答速度が低下するものとなっていた。また、これらの提案方法で用いられる液晶材料の大部分は、液晶分子の末端に-CN基を有するシアノビフェニル系やシアノピリミジン系などである。かかる液晶材料としては、特開平2-272422~272424、特開平2-75688、特開平2-28284、特開平2-85822等に開示されている。

【0005】 一方、液晶滴を包囲する樹脂材料としては、駆動電圧の低減と電氣的保持率の改善とを目的として、F(フッ素)系の樹脂材料を用いることが特開平4-14015、特開平4-168422に開示されている。しかしながら、F系の樹脂材料を用いて液晶表示素子を作製した場合は、電圧印加時の応答速度 $\tau_r$ は液晶と樹脂との界面にF原子が存在するため高速化するが、逆に電圧off時の応答速度 $\tau_d$ は液晶を元の状態に戻

すためのドライビングフォース（液晶材料と樹脂材料との相互作用により生じる力）が弱くなるため遅くなるという問題点がある。

【0006】また、強誘電性液晶を用いた液晶表示素子の耐ショック性を向上させるために液晶材料を高分子材料中に分散させる方式が開示されている（特開昭63-264721～264724）。しかしながら、開示方式による場合には、高分子材料の表面で配向を維持することが難しく、また、分散させるために延伸などの複雑な操作を必要とする。

【0007】更には、高分子分散型の液晶表示素子の高分子壁に液晶材料を固定させる方法が開示されている（特開平2-116824）。この方法は、液晶材料と、液晶分子を側鎖にもつ液晶性高分子とを共通の溶媒に溶解させたものを、基板表面に塗布した後、溶剤を除去することにより、液晶と液晶性高分子とを相分離させる方法である。しかしながら、この方法による場合は、相分離させる条件を確保するのが難しく、また完全に溶媒を除去することが困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記高分子分散型の液晶表示素子の製造方法（特表昭58-501631、特表昭61-502128及び特開昭59-226322）による場合には、液晶材料と樹脂材料の間での相分離を十分に行うことができず、液晶滴中に未反応のモノマー、オリゴマーが残存し、高分子壁界面でのポリマーの液晶による膨潤が起り、応答速度を十分に改善できなかった。また、前述の液晶分子の末端に-CN基を有する液晶材料を一般的に使用するが、その液晶材料が分子自身とCNとの分極が強く反応性に富み、かつ、系全体の不純物を液晶材料に取り込み易いため、製造プロセスにおいて他の化合物と接触して90%以上の高い保持率を維持することができなかった。更に、光硬化性又は熱硬化性樹脂と液晶との混合物から硬化性樹脂を硬化させて液晶と樹脂との相分離を起こさせる方法（特表昭61-502128）においては、重合反応の反応活性点と液晶とが共存するため、液晶がダメージを受けて保持率が著しく低下する。更に、液晶に強誘電性液晶を使用した液晶表示素子においては耐ショック性に問題がある。

【0009】本発明は、このような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、応答速度を十分に改善でき、高い保持率を維持できる液晶表示素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、対向配設した一対の基板の間に設けられた表示媒体が、高分子壁にて液晶滴が包囲されると共に、液晶滴の高分子壁との界面近傍に液晶性化合物が固定された構成となっており、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】また、本発明の液晶表示素子の製造方法は、対向配設した一対の基板の間に表示媒体が設けられた液晶表示素子の製造方法において、対向配設した一対の基板の間に、液晶材料と、少なくとも一種の分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を含んでなる重合性化合物との混合物を注入する工程と、該混合物を重合反応させて、該反応に伴う相分離により該重合性化合物からなる高分子壁にて液晶滴が包囲された表示媒体を形成する工程と、を含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0012】上記液晶性化合物としては、分子内に重合性官能基とF原子及び／又はC1原子とを有するもの、或は、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有するものを使用することができる。前者の場合、液晶滴としては、分子内にF及び／又はC1元素を有する液晶材料を含んだ材料を用いることが好ましく、後者の場合には、液晶滴に強誘電性液晶を用いるのが好ましい。

【0013】また、高分子壁は液晶状態とするのが好ましい。この場合には、配向膜の存在により、高分子壁と液晶滴とは、同一の配向状態とすることができる。更には、液晶滴及び高分子壁は、二色性色素を含んだ構成とするのが好ましい。

【0014】上記表示媒体の形成は、重合性化合物が光硬化性を有する場合、混合物に規則的な強弱を有する状態で光を照射するのが好ましい。

【0015】

【作用】本発明にあつては、液晶材料と、少なくとも一種の分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を含んでなる重合性化合物との混合物を重合反応させる。この反応に伴って相分離が起り、高分子壁にて液晶滴が包囲された表示媒体が形成されるが、液晶滴の構造としては高分子壁との界面近傍に液晶性化合物が固定された状態となる。このような状態となると、電圧印加時に液晶滴と高分子壁との界面が駆動され、かつ、電圧OFF時には固定化された液晶分子が高分子壁と結合しているためにドライビングフォースが強くなり、 $\tau_r$ 、 $\tau_d$ がともに改善される。また、高分子壁との界面に液晶性化合物が固定されるため、相分離が明確に行われる。

【0016】また、液晶材料に、化学的に安定であるF系やC1系の液晶材料を用いた場合には、分子中にF原子やC1原子を有する液晶性化合物を用いることにより、液晶分子が化学的安定性を持つようになる。

【0017】更に、液晶材料に強誘電性液晶を用いた場合には、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有する液晶性化合物を用いることにより、高分子壁との界面に光学的に活性な官能基を有する液晶分子を存在させることができる。この液晶分子の存在により、配向処理を施した基板からの配向規制力だけでなく、基板表面と直交する方向成分を持つ、高分子壁からの規制力が液晶滴に作用する。

【0018】更に、また、高分子壁を液晶状態で硬化させた場合には、高分子部分も配向状態となり、液晶領域が基板の配向方向に配向して基板の配向規制力を生かし、人為的に配向方向を決定することができる。加えて、液晶滴及び高分子壁を二色性色素を含んだ構成とした場合には、液晶滴と高分子壁とが同一の配向状態となっており、液晶滴と高分子壁とを共に透光領域として使用できることとなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0020】（実施例1）図1は、本実施例の液晶表示素子を示す断面図である。この液晶表示素子は、2つの対向する基板1、2の間に表示媒体が設けられ、その表示媒体はマトリクス状に形成された高分子壁7にて液晶滴8が包囲された構成となっている。上記基板1は、ベース基板1aの基板2側に、複数の電極線3が平行に形成され、更に電極線3を覆って配向膜5が形成されている。もう一方の基板2は、ベース基板2aの基板1側に、複数の電極線4が平行に形成され、更に電極線4を覆って配向膜6が形成されている。この基板2に形成された電極線4は、図2に示すように基板1に形成された電極線3に対し、例えば直交して交差するように配されており、電極線3と4とが交差する部分は、表示を行う絵素10を構成する。なお、電極線3と4は、直交させる必要はなく、交差していればよい。更に、対極がTFTの場合は、一枚の対向電極でよい。

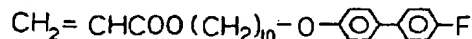
【0021】上記高分子壁7と液晶滴8とからなる表示媒体は、液晶材料と、少なくとも一種の分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を含んでなる重合性化合物との混合物を重合反応させ、この反応に伴う相分離により形成している。上記液晶滴8は、高分子壁7との界面近傍部分に液晶性化合物9が存在する構造となっている。

【0022】次に、このように構成された液晶表示素子の製造方法について説明する。

【0023】先ず、分子中に重合性官能基を有する液晶性化合物を合成することにより作製する。液晶性化合物としては、例えば以下の化合物Xとした。

【0024】

【化1】



【0025】上記化合物Xは、以下のようにして作製される。4'-ハイドロオキシ-4-フロロビフェニルを炭酸カルシウムの存在する条件下で、過剰の1,10-ジプロモデカンを使用してエステル化を行う。次いで、カラムクロマトグラフィーを用いて精製した後、精製物を等モルのテトラメチレンアンモニウム-ハイドロオキシペンタヒドレートに混合し、アクリル酸でエステル

化することにより作製される。なお、液晶性化合物は、予め作製しておいてもよい。

【0026】次に、セルを作製する。その作製は、例えば以下に行う。即ち、厚みが0.25mmのPETフィルム上に、図2に示す電極線3、4を形成した2枚一組の基板を得る。電極線3、4としては、ITO（酸化インジウム及び酸化スズの混合物）を使用して、厚み500オングストロームに形成し、幅を200μm、間隔を50μm、線数を20本とした。得られた一組の基板に、SE150（日産化学製）に反応開始剤（Irugacure184）を5%添加してなるポリイミドをスピンコート法により塗布し、その塗膜にナイロン布を用いてラビング処理を行った。続いて、上記処理を行った2枚の基板を、電極線が互いに直交するように組み合わせ、間に6μmのスペーサーを介在させることによりセル厚が一定に保持されたセルを構成した。その後、形成したセルの上に、図2にハッチングにて示すように遮光部11が各絵素10毎に形成され、つまり遮光部11がドットパターン状に形成されたホトマスクを絵素10部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、予め用意していた均一な混合物を注入した。その混合物は、0.1gのトリメチロールプロパントリメタクリレートと、0.35gの2-エチルヘキシルアクリレートと、0.45gのイソボルニルアクリレートと、CN（コレステリックノナネート）を0.3%添加した、前記化合物Xが0.2g、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）が3.8gである合計4gの化合物X及びZLI-4792と、0.15gの反応開始剤Irugacure184とを、均一に混合したものである。即ち、上記混合物は、ポリマー材料と、化合物Xである液晶性化合物と、液晶材料と、反応開始剤とを含んだものからなる。続いて、平行光線を得られる高圧水銀ランプを使用し、10mW/cm<sup>2</sup>のところでホトマスク側から5分間紫外線を照射して、前記混合物を硬化させた。なお、このようにして作製された別のセルに対し、液体窒素中でセルを剥離し、アセトンで液晶材料を洗い流した後の高分子壁の水平断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性（絵素10と同じ規則性）で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った液晶滴が作成されていることが確認された。上述したポリマーマトリクスの観察は、サンプル作成時に構造が破壊されている部分があるため、サンプル内で最も規則性の優れている20個の液晶滴領域を選んで観察した。従って、ホトマスクについても同様の規則性が要求される。

【0027】次に、作製したセルに、配向方向に沿った方向に偏光方向を合わせて偏光板を貼り合わせ、TNモードの高分子分散型液晶表示素子を作製した。

【0028】表1は、作製した実施例1に係る液晶表示素子の電気光学特性を、比較例1及び比較例2と併せて

示している。なお、比較例1は、実施例1中の基板に替え、ITO付きガラス（日本板ガラス製のITO-500オングストローム付きフリントガラス）を用い、実施例1と同様にセルを作製する。更に、作製したセルに実施例1と同様の液晶材料のみを注入し、作成したセルに配向方向に沿った方向に偏光方向を合わせて偏光板を貼り合わせ、これにより作製された従来のTN液晶表示素子である。また、比較例2は、実施例1と同様にTN型セルを作製し、実施例1と同様の液晶材料と化合物Xを除いた光硬化性樹脂との混合物を使用し、セルに該混合物を注入後、ホトマスクをセルに被せずに、実施例1と同様にUV照射を行って作製された高分子分散型液晶表示素子である。

【0029】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
コントラスト	40	41	9
応答速度 $\tau_r + \tau_d$ (ms)	30	45	150

【0030】上記表1より理解されるように、実施例1は、従来使用されていた比較例1と電気光学特性的に遜色なく、フィルム基板を使用することができる。また、従来研究されてきた高分子分散型液晶表示素子（比較例\*

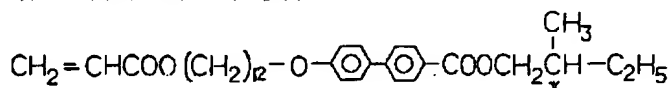
\*2）に比べて、絵素内での散乱が少ないためコントラストが著しく高くなっている。さらに、応答速度は、比較例2に較べて5倍程度高速化しており、かつ、TN液晶表示素子（比較例1）に較べて高分子壁に固定された液晶性化合物の効果により、早くなっている。本発明では、飽和電圧印加のON時の応答速度（ $\tau_r$ ）と、OFF時の応答速度（ $\tau_d$ ）との和を応答速度とした。

【0031】また、実施例1においては、液晶材料にフッ素を有するZLI-4792を使用しているため、上記化1に示したように液晶性化合物Xにフッ素原子を含有させている。これにより、液晶滴の高分子壁との界面近傍部分に存在する液晶分子が化学的安定性を持つようになり、その結果として液晶表示素子全体の電気的保持率を低下させることなく、TF-Tなどの電荷保持型の液晶表示素子にも適用できる効果が得られる。この効果は、液晶材料にC1を有するときに、液晶性化合物にC1原子を含有させる場合にも得られる。

【0032】（実施例2）実施例2では、用いる液晶性化合物の種類を変えて液晶表示素子を作製した。液晶性化合物は、下記に示す強誘電性化合物Yをリキッドクリスタル、vol. 9, No. 5, pp 635~641, 1991で示された通りに作製したものを使用した。

【0033】

【化2】



【0034】まず、実施例1と同様に一軸配向処理を行った2枚の基板を互いにラビング方向が同一になるようにし、かつ間に2 $\mu\text{m}$ のシリカビーズを介した状態で貼り合わせ、セルを作成した。続いて、セル中に均一な混合物を注入した。その混合物は、0.018gのトリメチロールプロパンメタクリレートと、0.060gのラウリルアクリレートと、0.020gの化合物Yと、0.002gの反応開始剤（Iragacure 651）と、0.400gの強誘電性液晶材料（ZLI-4237-000）とを混合した物からなる。即ち、上記混合物は、ポリマー材料と、化合物Yである液晶性化合物と、反応開始剤と、強誘電性液晶材料とを含んだものからなる。

【0035】その後、実施例1と同様のホトマスクを使用し、ホトマスク側から平行光線が得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところで20分間連続で紫外線光（UV光）を照射して樹脂を硬化させた。

【0036】表2は、作製した実施例2に係るセルの電気光学特性及び耐ショック性に関する測定結果を、比較例3及び比較例4と併せて示している。電気光学特性に関する測定は、応答速度、メモリパルス幅、コントラスト及び圧力印加試験に対して行い、耐ショック性に関する測定は衝撃試験を行った。なお、比較例3は、実施例2と同様の強誘電性液晶ZLI-4003と、化合物Yを除いた光硬化性樹脂との混合物を使用し、この混合物をセルに注入した後、ホトマスクをセルに被せずに、実施例1と同様にUV照射を行い、高分子分散型液晶表示素子を作製した。

【0037】また、比較例4は、実施例2と同様に作製した基板間に、強誘電性液晶ZLI-4003のみを注入し、セルを作製した。

【0038】

【表2】



	実施例2	比較例3	比較例4
応答速度	130 $\mu$ sec	120 $\mu$ sec	150 $\mu$ sec
メモリパルス幅	200 $\mu$ sec	180 $\mu$ sec	メモリしない
コントラスト	35	40	5以下
圧力印加試験	10kgf/cm <sup>2</sup>	1kgf/cm <sup>2</sup>	10kgf/cm <sup>2</sup>
衝撃試験	○	×	不明

【0039】上述した電気光学特性は、以下の条件により測定を行った。即ち、クロスニコル下にある光学特性測定系の偏光板間にセルを置き、100Hz、 $\pm 10$ Vの矩形波を印加した場合の、正負の電界に対する透過光強度に対応するフォトディテクタの最大値がほぼ等しくなる角度を0度として、電界の極性と、フォトディテクタからの信号の極性とが一致する方向に22.5度傾けた状態で測定を行った。また、各々の測定値は、以下のようにして求めた。

【0040】(応答速度) 100Hz、 $\pm 10$ Vの矩形波を印加した場合のパルスの立ち上がり/立ち下がりに対して、セルの光学的な光量の変化が10%から90%に変化するのに要する時間の平均値を求めた。

【0041】(メモリパルス幅) 全絵素をメモリスイッチングさせることができる $\pm 10$ Vの双極性パルスのパルス幅。

【0042】(コントラスト) 全絵素がメモリスイッチングする状態での完全な暗状態のフォトディテクタ信号を基準( $V_D$ )とし、暗状態でのフォトディテクタからの信号( $V_{off}$ )に対する明状態でのフォトディテクタ信号( $V_{on}$ )の比、つまり $(V_{on} - V_D) / (V_{off} - V_D)$ の値を用いた。

【0043】(圧力印加試験) 圧力試験機としてAGS-100A(島津製作所製)を用いた圧縮試験により行った。セルを水平なテーブル上に置き、セル上面に対して水平に密着させた、径が8mm、断面積が0.670cm<sup>2</sup>のステンレス製の棒を介してセルに荷重を掛けていき、配向が変化するときの荷重を調べた。

【0044】(衝撃試験) リノリウム張りの机面上に、その50cm上からセルを水平に落下させたときの配向状態の変化について調査した。表中、○は液晶と高分子材料の境界領域で若干の配向の乱れが発生しているが実用上問題のないことを示し、×は絵素部での配向の乱れが存在することを示している。

【0045】上記表2より理解されるように、実施例2は、同じ強誘電性液晶を使用する比較例3に比べて、圧力印加試験と衝撃試験とが優れたものとなっている。また、従来構成の比較例4と比較すると、比較例4では液晶の配向が十分に揃わず、低いコントラストであり、更に衝撃試験については、最初から配向が不十分であった

めに評価不能であるのに対し、実施例2では良好な結果が得られている。

【0046】以上詳述したように、本発明にあつては、液晶材料と、少なくとも一種の分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を含んでなる重合性化合物との混合物を重合反応させる。この反応に伴って相分離が起こり、高分子壁にて液晶滴が包囲された表示媒体が形成されるが、液晶滴の構造としては高分子壁との界面近傍に液晶性化合物が固定された状態となる。このような状態となると、電圧印加時に液晶滴と高分子壁との界面が駆動され、かつ、電圧OFF時には固定化された液晶分子が高分子壁と結合しているためにドライビングフォースが強くなり、 $\tau_r$ 、 $\tau_d$ がともに改善される。また、高分子壁との界面に液晶性化合物が固定されるため、相分離が明確に行われる。

【0047】また、液晶材料に強誘電性液晶を用いた場合には、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有する液晶性化合物を用いることにより、高分子壁との界面に光学的に活性な官能基を有する液晶分子が存在する。この液晶分子の存在により、配向処理を施した基板からの配向規制力だけでなく、基板表面と直交する方向成分を持つ、高分子壁からの規制力が液晶滴に作用する。よって、配向状態が安定化し耐ショック性も向上する。

【0048】更に、本発明にあつては、液晶材料に、化学的に安定であるF系やC1系の液晶材料を用いた場合、分子中にF原子やC1原子を有する液晶性化合物を用いることにより、液晶分子が化学的安定性を持つようになる。この化学的安定性のため表示素子全体の電気的保持率を低下させることなく、TFTなどの電荷保持型の素子に適用できるようになる。

【0049】(実施例3) 本実施例3は、液晶に対する樹脂材料の配向規制力を高める場合である。この場合、液晶性官能基を有する重合性材料を添加することにより、液晶相で硬化性樹脂、液晶の混合物を相分離することができ、全体を配向状態にする。

【0050】以下に、本実施例3に係る液晶表示素子の製造方法を説明する。まず、実施例1において用いた化合物Xを合成する。次に、硝子基板(1.1mm厚)にITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物、5000オングストローム)を透明電極として有する基板上

11

に垂直配向膜 JALS-203-R6 (日本合成ゴム社製) をスピンコートで塗布し、その後、焼成を行った。上記処理を行った2枚の基板を対向配設し、両基板の間にスペーサーを介在させてセル厚を6 $\mu$ mに保たせることによりセルを構成した。

【0051】作製したセルの上に、ピッチを250 $\mu$ mで、離隔間隔を50 $\mu$ mとした方形の遮光部が配置されているホトマスクを絵素部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、0.1gのR-684 (日本化薬社製) と、0.05gのステレンと、0.85gの化合物Xと、4gの液晶材料ZLI-2806 ( $\Delta\epsilon < 0$ : メルク社製) と、0.0025gの光開始剤Iragacure 651とを混合した混合物を作製した。作製した混合物を偏光顕微鏡下で温度を変化させながら観察したところ、結晶-ネマティック転移温度が45℃で、ネマティック-均一液体転移温度が78℃であった。該混合物を48℃ (ネマティック状態) で注入し、その後、同じ温度を保ってホトマスクのドットパターン側から平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところ

で (1秒照射、30秒照射無し) のサイクルを20サイ \* 20

	実施例3	比較例5	比較例6	実施例A
コントラスト	33	39	17	23
中間調における 反転現象	○	×	△	○

【0056】比較例5は、実施例3と同様の基板の上に、同様の配向膜を成膜した後、ナイロン布によりラビング処理を行い、アンチパラレル状態になるように実施例3と同様に基板を張り合わせ、基板間に実施例3と同様の液晶材料ZLI-2806を注入し、このようにして作製されたセルに、2枚の偏光板を互いに直交するようにセルの前後に張り合わせて従来のECB表示素子を作製した場合である。比較例6は、実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の混合物を使用して、セルに該混合物を注入した後、ホトマスクをセルに被せず、実施例3と同様にUV照射して偏光板を張り合わせ高分子分散型液晶素子を作製した場合である。実施例Aは、前述の実施例1又は2の範囲内に含まれるものであり、実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の混合物を使用して、セルに該混合物を注入した後、均一状態となる100℃に混合物の温度を保持し、実施例3と同様にホトマスクを被せて紫外線照射を行った。セル作製後、実施例3と同様に偏光板を張り合わせた。

【0057】表3から理解されるように、本発明の実施例3は、高分子部分も垂直配向しているために電圧off時の遮光状態が優れ、従来使用されていた比較例5と比較して電気光学特性的に遜色なく、またフィルム基板を使用することができる。一方、高分子分散型液晶表示素子 (比較例6) に比べて、絵素内での散乱が少ないためにコントラストが高くなっている。

12

\*クル行い、その後10分間連続照射し、さらに、ホトマスクを取り除いて紫外線を10分間照射して樹脂を硬化させた。

【0052】作製したセルを液体窒素中で剥離して、アセトンで液晶材料を洗い流した後の高分子壁の水平断面をSEM (走査型電子顕微鏡) で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性 (絵素と同じ規則性) で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った液晶滴が作製されていることが確認された。

【0053】作製したセルの前後に、互いに直交するように2枚の偏光板を張り合わせて高分子壁に囲まれたECB表示素子を作製した。

【0054】表3は作製したセルの電気光学特性を示している。表3中、中間調における反転現象の項目では、○印は反転現象が起こらない状態、×印は容易に反転現象を観察できる状態、△印は辛うじて反転現象が観察される状態を示している。

【0055】

【表3】

【0058】更に、実施例3では、液晶分子が倒れるときに高分子との相互作用により液晶分子がいろいろな方向に倒れるために、どの方向から見ても屈折率が均一になり視角特性が改善されている。一方、比較例5では、一方向にラビング処理を行っているために電圧印加時に液晶分子が一方向に倒れ、液晶分子を見る方向によっては屈折率が異なるために、見る方向によって反転現象が起こったり、コントラストの変化が起こったりして、視角特性が非常に悪い。また、比較例6では、粒状の液晶領域が形成され、全体に表示がざらざらした表示であった。

【0059】また、実施例Aのセルを、偏光顕微鏡で観察したところ液晶領域はほぼ垂直配向しているが、高分子部分に直交ニコル下で光の漏れ部が見られ、実施例3と比較してコントラストが少し低下している。

【0060】次に、本実施例3による場合に視野角特性が向上する理由について説明する。即ち、従来の偏光板を利用した液晶表示素子では、視野角特性が悪く、広角で見る液晶表示素子には向かなかった。例えば、ECB型 (電界複屈折型) 液晶表示素子の内、初期配向がホメオトロピック配向の場合、電圧印加時に同一方向に倒れるように配向膜に配向処理が行われている。そのため中間調において液晶分子が倒れた場合、同一方向に液晶分子が傾くため、図4(a)に示すようにA方向とB方向から液晶分子aを見た場合には、見かけの屈折率が異な

るので、それぞれの方向から見たコントラストが大きく異なり、極端な場合には反転現象などの表示異常が発現する。このように、従来の表示モードでは、視野角特性が悪いことが問題となっている。一方、ホトマスクを利用して液晶と高分子材料の相分離を規則的に行った液晶表示素子（偏光板付き）は、図4（b）に示すように電圧印加時に液晶分子aと高分子壁fとの相互作用により液晶分子aが各高分子壁f方向に倒れて行くために、見かけ上の屈折率がC方向とD方向でほぼ同じ状態になり視角特性の改善に大きな効果がある。しかし、配向規制力に優れた垂直配向膜においても、液晶領域内の液晶分子と基板間に極めて薄い高分子材料層が入り込み、基板上の垂直配向効果を弱めていた。このことにより、液晶分子の垂直配向性に若干のゆらぎが生じ、直交ニコル下で光の漏れが発生し、コントラストを若干低下させていた。さらに、垂直配向膜を利用したモードの場合、高分子壁内にこまかい液晶滴が形成され、基板の配向状態が液晶分子の配向に反映されずランダム状態になるために、直交ニコル下で光線透過が起こってしまい、見かけ上のコントラストを著しく低下させてしまう。強誘電性液晶素子においては、耐ショック性に問題があり、高分子に液晶滴を分散させることにより改善されるが、相分離が明確に行われず配向制御するのが難しい。

【0061】これに対し、実施例3は、液晶材料と重合性化合物（液晶性を有する重合性化合物）との均一混合物から重合性化合物を液晶状態で硬化させ、液晶と高分子材料を相分離させる方法であり、液晶と高分子材料とを同一の配向状態にすることができる。液晶状態で硬化を行うと、液晶領域のみならず高分子材料領域も配向状態が維持されるために、液晶領域の配向性がより強固な状態になる。特に、通常のECB素子の場合、高分子壁中に閉じ込められた微小の液晶分子がランダム配向しているために、直交ニコル下で光が透過してコントラストが低下してしまうのに対し、実施例による場合は、高分子材料中に液晶性化合物が含まれており、しかも液晶材料と同様な配向状態にあるため、光線の透過が起こりにくい。さらに、実施例を適用したECB素子（偏光板付き）の場合、液晶分子の電場により倒れる方向が高分子壁と液晶分子の相互作用のためにランダム状態となり、どの方向から見ても同じ状態となるために、中間調においても視野角特性が優れたものとなる。

【0062】（実施例4）本実施例4は、実施例3と同様に全体を配向状態にすることに加えて、コントラストの向上を図る場合であり、二色性色素を用いている。以下に、本実施例4に係る液晶表示素子の製造方法を説明する。

【0063】実施例3と同様にセル厚を9 $\mu$ mとなるようにセルを作製し、実施例3とは液晶材料を異ならせ、具体的にはZLI-2806に二色性色素S-301（三井東圧染料社製）を4%添加した液晶材料を用い、

実施例3と同様に液晶セルを作製した。混合した混合物をDSC（示差熱天秤）により転移温度を調べたところ、実施例3とほとんど同じ結果になったため、該混合物を48℃で注入し、ホトマスク越しに光を照射して硬化した。

【0064】作製したセルの後方にA1を蒸着した基板を設置し、セルの垂直方向から互いに30°になるように光源と観測部を置き、反射型液晶表示素子として電気光学特性を測定した。

10 【0065】作製した実施例4に係るセルは、図5

（a）に示すように電圧off時に、液晶滴g中の液晶分子a及び二色性色素b、並びに高分子壁f中の高分子及び二色性色素bがすべて同一方向に向くため、全体が消色状態になっており、図5（b）に示すように電極C間に電圧を印加することにより液晶滴gだけが方向を変化させて着色状態になった。なお、図5中のdは基板であり、hは配向膜である。実施例4の液晶表示素子のコントラストは7で、駆動飽和電圧は7V付近であった。また、全方向にわたって、電圧印加時に、分子が倒れて行くために、全方向からのコントラストが均一であった。

20 【0066】一方、比較のために、次の液晶表示素子を作製した。即ち、実施例4と同様に、基板をナイロン布で一方にラビング処理し、処理方向がアンチパラレルになるように2枚の基板を張り合わせてセルを作製し、セル内に、ZLI-2806（二色性色素S-301を4%含有）を注入し、従来のGHモードの液晶表示素子を作製した。本素子は、電圧印加時に一方に分子が倒れているために、視角方向により、コントラストが変化し、表示特性が悪かった。

30 【0067】以上詳述したように、実施例3、4による場合は、液晶状態で硬化反応が行われるために、高分子部分も配向状態となり、液晶領域が基板の配向方向に配向して基板の配向規制力を生かし、人為的に配向方向を決定することができるので、以下のような利点がある。即ち、実施例1、2のように液晶状態でない状態で硬化反応を行うと、基板と液晶層の間にごく薄い樹脂が入り込むことがあるため基板の配向規制力を弱めており、液晶層の人為的な配向を困難にしていた。また、高分子が配向することがなかったため、高分子中に入り込んだ微小の液晶滴内の液晶は、高分子壁に沿って配向するためランダム状態となるために不都合が生じていた。例えば、垂直配向膜を用い、直交ニコル下で使用する場合、微小の液晶滴内がランダム配向をとる為に光の漏れが発生しコントラストが低下してしまっていた。これに対し、実施例3、4による場合には、そのような欠点を解消できるという利点がある。

50 【0068】また、実施例3、4の場合は、配向処理に必要な従来の液晶表示素子（TN、GH、STN、ECB、FLCなど）に応用できるが、ECB、GH、FL

15

Cに対し特に有効である。例えば、ECB素子に応用した場合は、ECBモードが初期状態で垂直配向であり（直交ニコル下で黒状態）、電圧印加により分子が倒れ（複屈折のため白状態）となるモードであるため、液晶分子が倒れるときに高分子との相互作用により液晶分子がいろいろな方向に倒れるために、どの方向から見ても屈折率が均一になり視角特性が改善される。

【0069】但し、2色性色素を添加したECB素子（偏光板無し）であっても、高分子壁が配向状態にない場合、高分子壁中に含まれた色素材料がランダム配向状態で着色状態となり電場に対して応答しないために、全体のコントラストを落としてしまう。しかし、実施例3、4のように高分子材料も配向状態にすることができるようにした場合は、高分子壁中の二色性色素もホメオトロピック配向状態となり全体に透明に近い状態から液晶部分だけが着色状態となり、二色性色素の二色性比を最大限に生かすことができる。更に、ホトマスクを利用して硬化させる場合において、混合物中に色素が含まれているためにホトマスクの遮光部に光が漏れることが少なく、高分子壁の作製できる箇所を明確に限定でき、さらに、液晶分子が垂直状態から電場と、高分子壁及び液晶の配向力とにより、セルに対して水平方向に、かつ、面内でランダムに配向するために、視角特性の優れた反射型液晶素子を作製することができる。

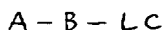
【0070】また、GH（ホストゲスト）モードに応用した場合は、GHモードが、例えば、素子中に二色性色素を添加したモードであり、分子の垂直方向と水平方向とを電気的に利用できるように二色性色素の二色性比を最大限に利用できる。さらに、高分子壁内の二色性色素は垂直配向しているために消色方向に分子が向いており、全体が消色となる状態から液晶滴部分のみが有色となる状態に電気的に制御できるようになる。更に、FLC（強誘電性液晶）素子に応用した場合は、一軸配向で配向している高分子により、より強固に配向させることができる。これにより、FLCの最大の欠点である耐衝撃性を高分子壁で改善できる。さらに、光硬化性樹脂にFLCポリマーになる材料を用いた場合、この部分も電圧に応答し、またFLCとFLCポリマーで駆動電圧が異なるために階調表示を実現することができる。

【0071】なお、本実施例3及び4では、混合物を液晶状態で硬化させているが、その液晶状態としては、ネマティック相、スメティック相又コレステリック相が相当する。

【0072】上記実施例1、3及び4では液晶性化合物に化合物Xを、実施例2では化合物Yを使用しているが、本発明はこれに限らず、下記化3で示される化合物一般を使用することができる。

【0073】

【化3】

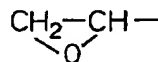


16

【0074】化3中のAは重合性官能基を示し、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CH-COO-$ 、下記化4で示される構造などの不飽和結合、又は歪みをもったヘテロ環構造をもった官能基が該当する。LCは液晶性化合物を示し、下記化5で示される化合物又はコレステロール環及びその誘導体などが該当する。Bは重合性官能基と液晶性化合物を結ぶ連結基であり、具体的にはアルキル鎖（ $-(CH_2)-$ ）、エステル結合（ $-COO-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、ポリエチレングリコール鎖（ $-CH_2CH_2O-$ ）、及びこれらの結合基を組み合わせた結合基などが該当し、特に、高分子壁上で電場に応答して容易に動くようにすべく、重合性官能基から液晶分子の剛直部まで6箇所以上の結合を有する長さを持つ連結基が好ましい。また、高分子壁をも配向状態とさせる場合には、液晶材料と混合したときに液晶性を示すことが好ましい。

【0075】

【化4】



【0076】

【化5】



【0077】上記化5中のDは、化3中のBと結合する官能基であり、液晶分子の誘電率異方性、屈折率異方性の大きさを左右する機能を有し、具体的にはパラフェニル環、1,10-ジフェニル環、1,4-シクロヘキサン環、1,10-フェニルシクロヘキサン環、ナフタレン環、ターフェニル環等が該当する。Gは液晶の誘電率異方性などを発現させる極性基であり、 $-CN$ 、 $-OC$ 、 $H_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCCl_3$ 、 $-H$ 、 $-R$ （R：アルキル基）等の官能基を有するベンゼン環、シクロヘキサン環、パラジフェニル環、フェニルシクロヘキサン環等が該当する。Eは、D、Gを連結する官能基であり、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、炭素-炭素の三重結合、 $-CH=CH-$ 等が該当する。

【0078】また、本発明に使用できるポリマー材料としては、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂等が相当する。光硬化性樹脂としては、例えばC3以上の長鎖アルキル基またはベンゼン環を有するアクリル酸及びアクリル酸エステル、具体的にはアクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、n-ブチルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ステアリルメタアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが該

当する。更には、ポリマーの物理的強度を高めるために2官能以上を有する多官能性樹脂、例えばビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ネオペンチルジアクリレートなどを使用できる。更には、より好ましくは、これらのモノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した樹脂、例えば2,

2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレートなどを使用できる。

【0079】上記熱硬化性化合物としては、上記光硬化性樹脂を使用することもでき、また分子中にエポキシ基を有する化合物を使用することができる。具体的には、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアネート、テタグリシジルメタキシレンジアミン等であり、これらモノマーは、単独で使用しても良いが2種以上混合しても良い。

【0080】また、本発明に使用できる2色性色素としては、N型、P型どちらの染料も用いることができる。具体的には、例えばメロシアン系、アントラキノ系、スチリル系、アゾベンゼン系などを適宜選択して用いることができる。2色性色素の添加量としては、液晶に対し、重量比で0.5%~10%の範囲がよく、好ましくは1%~5%程度である。また、光吸収効果によるコントラスト向上を目的とする以外は、カラー化を目指した色素効果の併用も差し支えない。

【0081】本発明に使用できる液晶については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体である液晶が該当する。つまり、2周波駆動用液晶や $\Delta\epsilon < 0$ の液晶を含むネマチック液晶、コレステリック液晶（特に、可視光に選択反射特性を有する液晶）、もしくはスメクチック液晶（強誘電性液晶を含む）およびデスコチック液晶等であるもの、或はこれらの液晶を2種以上混合したものが該当する。特に、ネマチック液晶、コレステリック液晶やカイラル剤の添加されたネマチック液晶、又は強誘電性液晶が特性上好ましい。更には、加工時に光重合反応を伴うため耐化学反応性に優れ、化合物中にフッ素原

子等の官能基を有する液晶が好ましい。具体的には、ZLI-4801-000、ZLI-4801-001、ZLI-4792（メルク社製）等である。なお、これらの液晶材料と、分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を選択するにあたり、それぞれの液晶性を発現する部分が類似していることが、相溶性の観点から好ましい。特に、化学的環境が特異なF、C1系液晶材料については、重合性官能基を有する液晶性化合物についてもF、C1系液晶材料であることが好ましい。また、強誘電性液晶を使用する場合についても、安定したスメクチック相を作成するためにも強誘電性液晶を分子内に有する重合性化合物を使用するのが好ましい。

【0082】液晶と重合性化合物とを混合する重量比については、液晶：重合性化合物が50：50~97：3が好ましく、更には70：30~90：10であることが望ましい。液晶材料が50%を下回ると、高分子壁の効果が高まりセルの駆動電圧が著しく上昇し実用性を失う。逆に、液晶材料が93%を上回ると高分子壁の物理的強度が低下し安定した性能が得られない。

【0083】更に、液晶性を有する化合物と非液晶性の重合性化合物とを混合した場合の重合比は、上記重量比の範囲内で、かつ液晶性を有する化合物が0.5%以上であればよい。特に、強誘電性液晶を用いる場合には、液晶性を有する化合物を70%以上にすることにより、低分子液晶と高分子液晶の2つの領域を生成させ、電圧をそれぞれの化合物が駆動する電圧値にすることで、階調表示が可能な強誘電性液晶表示素子を作製することができる。

【0084】また、前記反応開始剤（または触媒）としては光開始剤や熱開始剤等を含み、光開始剤の場合、Irgacure184、651、907、Darocure1173、1116、2959等が使用できる。熱開始剤としては、ビフェニルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイドなどのパーオキサイド、ABINなどのラジカル発生剤を使用することができる。さらに、これらの重合開始剤の添加量は個々の化合物の反応性により異なり、本発明では特に限定しないが、光開始剤の場合、液晶と光硬化性樹脂（液晶性光硬化樹脂を含む）の混合物に対して0.01%~5%であることが好ましい。5%以上では、液晶と高分子の相分離速度が早すぎて制御が困難となり、液晶滴が小さくなり駆動電圧が高く、また、基板上の配向膜の配向制御力が弱くなり、かつ、絵素内に液晶領域が少なくなり（ホトマスクを使用した場合、遮光部に液晶滴が形成され）コントラストが低下する。一方、0.01%以下では、十分に高分子を硬化することができない。本発明に使用できる配向膜の材料としては、ポリイミド（具体的には、SE150（日産化学製）、サイトップ（旭硝子製））をはじめとする有機膜、SiOなどの無機膜などが使用でき、必要に応じてラビングなどの配向処理を行っても良い。

【0085】上記実施例1及び2では、各絵素毎に遮光部が形成されたホトマスクを使用しているが、本発明はこれに限らず、図3(a)に示すように1列分の絵素にわたって遮光部が形成されたホトマスクを使用してもよく、或は図3(b)に示すように数絵素の組み毎に遮光部が形成されたホトマスクを使用してもよい。

【0086】また、本発明は、ホトマスクに限らず、マイクロレンズ、干渉板などを用いてUV光に照度分布を付けるようにしてもよい。このようにしてUV光に照度分布を付ける場合において、必要な液晶滴の径(絵素)とほぼ同程度の規則的な強弱を付けると、規則的に光重合を起こさせ、均一な液晶滴を規則的に平面状に配置することができる。即ち、UV照度の高い部分では、重合速度が早く、液晶とポリマーとの相分離速度も早くなり、そのためポリマーが早く析出して液晶を照度の低い部分へと押し出すので、結果としてUV照度の低い部分に液晶滴を形成できる。この時、液晶状態で硬化反応を行うと、生成してくる高分子も液晶層も液晶状態であるために、配向によって規制された配向状態を維持しながら硬化、相分離が行える。液晶相としては、ネマティック、スメチック相を利用することができるが、光照射時間における光硬化性樹脂などの物質移動を考えると流動性に富んだネマティック相がより好ましい。

【0087】また、本発明においてホトマスクを設置する位置は、セルの内部又は外部のどちらでもよく、UV光に規則的にむらを作成できればよい。セルからホトマスクを離すと、ホトマスク上の像がぼけて本発明の効果が減少するため、ホトマスクはできるだけ液晶-光硬化性樹脂の混合物に近いのが望ましい。また、UV光源もできるだけ平行光線であることが望ましい。但し、強誘電性液晶素子の耐衝撃性を向上させるために、絵素と同程度の液晶滴の周りに、緩衝用として小さな液晶滴を配置することが効果的である。そのためには、故意にホトマスクなどの遮光部のエッジ部分をぼかしたり、ホトマスクを故意にセル本体から離したり、UV光源として平行度の少し悪い光源を使用したりしてもよい。本発明者らの検討結果によれば、照度むらの大きさ(弱照度領域)が絵素の大きさの30%より大きくするのがよい。30%以下の大きさのものを使用すると、生成する液晶滴も絵素の大きさ30%以下の大きさとなり、絵素内に液晶と高分子の界面が多くなり散乱によるコントラストの低下が大きくなる。更には、絵素内に液晶と高分子の界面が極端に少なくなるように、絵素の大きさより大きい弱照度領域を出せるものがよく、絵素以外の部分のみUV光が照射されるようなホトマスクなどを使用するのが好ましい。

【0088】更に、弱照度領域(ホトマスクなど)の形状については、高分子と液晶材料間の散乱を使用しないモードにおいて、絵素の30%以上を覆いUV強度を局部的に低下させるものであればよい。本発明では特に限

定しないが、円形、方形、台形、長方形、ひし形、文字形、六角形、曲線および直線によって区切られた図形、及び、これら図形の一部カットしたもの、及び、これら図形を組み合わせた図形、さらに、これらの小形図形の集合体等である。さらに好ましくは、絵素部分が弱照度領域となるホトマスクなどが絵素内での散乱強度を低下させ、素子のコントラストを向上させ好ましい。本発明は、実施に際して、これら図形から1種類以上選択して使用すればよい。但し、液晶滴の均一性を上げるためには、できるだけ形状を1種に限定し揃えるのが好ましい。

【0089】また、弱照度領域は、それぞれの領域が独立である必要はなく、末端部でつながっていても差し支えなく、最もUV光を効果的にカットする領域が上記形状、配列をもっているものであればよい。

【0090】本発明方法による場合は、作製されたセルに偏光板等と組み合わせることにより、従来の表示方式であるTN、STN、FLC(SSF)、ECB等の各方式の液晶滴が高分子の壁の中に閉じ込められた、又は、部分的につながった液晶表示素子を作製することができ、大画面化、フィルム化等が可能となる。また、作成されたセルは、単純マトリクス駆動、TFT、MIM等のアクティブ駆動などの駆動法で駆動でき、本発明では特に限定しない。

【0091】

【発明の効果】以上詳述したごとく本発明による場合は、高分子壁にて包囲された液晶滴を高分子壁との界面近傍で液晶性化合物が固定された構造にできるので、電圧印加時に液晶滴と高分子壁との界面が駆動され、かつ、電圧OFF時には固定化された液晶分子が高分子壁と結合しているためにドライビングフォースが強くなり、 $\tau_r$ 、 $\tau_d$ をともに改善でき、相分離を明確に行うことができる。

【0092】また、液晶材料に、化学的に安定であるF系やC1系の液晶材料を用いた場合には、分子中にF原子やC1原子を有する液晶性化合物を用いることにより、液晶分子に化学的安定性を持たせることが可能となり、これにより液晶表示素子全体の電氣的保持率を低下させることなく、TFTなどの電荷保持型の液晶表示素子にも適用できるようなる。

【0093】更に、液晶材料に強誘電性液晶を用いた場合には、分子内に重合性官能基と光学活性基とを有する液晶性化合物を用いることにより、高分子壁との界面に光学的に活性な官能基を有する液晶分子を存在させることができる。これにより、配向処理を施した基板からの配向規制力だけでなく、基板表面と直交する方向成分を持つ、高分子壁からの規制力を液晶滴に作用させ得、配向状態を安定化させることが可能となり、また耐ショック性も向上できる。

【0094】また、高分子壁も液晶状態で硬化させた場

21

合には、高分子壁部分の内の分子も配向状態で固化し、セルに垂直になるようにでき、コントラストの向上を図れる。加えて、二色性色素を液晶滴や高分子壁に存在させておくと、電圧off時に表示面全体を光透過状態にできるので、よりコントラストの向上を図れる。

【0095】また、本発明の液晶表示素子は、プロジェクションテレビ、パソコン等の平面ディスプレイ装置、シャッター効果を利用した表示板、窓、扉、壁等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の液晶表示素子を示す断面図である。

【図2】実施例1の液晶表示素子における交差する電極線3、4の状態を示す平面図である。

【図3】(a)及び(b)は、各々本発明に適用できるホトマスク例を示す平面図である。

【図4】(a)は従来のECB素子が中間調を表示している状態を示す図であり、(b)は、本実施例3のECB素子が中間調を表示している状態を示す図である。

【図5】(a)は本実施例4にかかるGHモードの液晶表示素子の電圧off時の分子配向状態を示す図であ

10

20

22

り、(b)は同素子の電圧印加時の分子配向状態を示す図である。

【符号の説明】

1、2 基板

1a、2a 基板

3、4 電極線

5、6 配向膜

7 高分子壁

8 液晶滴

9 液晶性化合物

10 絵素

11 遮光部

a 液晶分子

b 二色性色素

c 電極

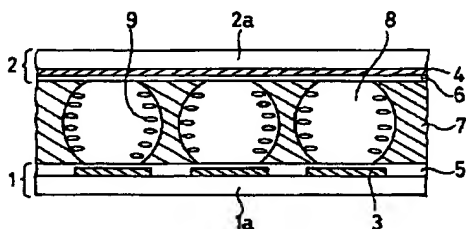
d 基板

f 高分子壁

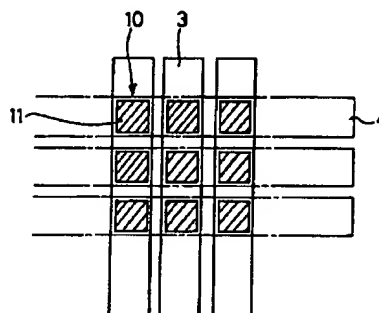
g 液晶滴

h 配向膜

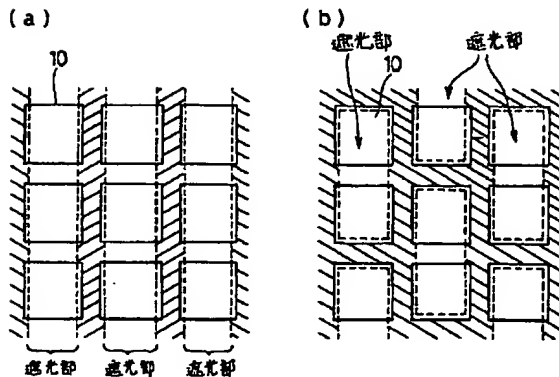
【図1】



【図2】



【図3】



素 10 部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、予め用意していた均一な混合物を注入した。その混合物は、0.1 g のトリメチロールプロパントリメタクリレートと、0.35 g の 2-エチルヘキシルアクリレートと、0.45 g のイソボルニルアクリレートと、C N (コレステリック ノナネート) を 0.3 % 添加した、前記化合物 X が 0.2 g、液晶材料 Z L I-4792 (メルク社製) が 3.8 g である合計 4 g の化合物 X 及び Z L I-4792 と、0.15 g の反応開始剤 I r g a c u r e 1 8 4 とを、均一に混合したものである。即ち、上記混合物は、ポリマー材料と、化合物 X である液晶性化合物と、液晶材料と、反応開始剤とを含んだものからなる。続いて、平行光線を得られる高圧水銀ランプを使用し、10 mW / c m<sup>2</sup> のところでホトマスク側から 5 分間紫外線を照射して、前記混合物を硬化させた。なお、このようにして作製された別のセルに対し、液体窒素中でセルを剥離し、アセトンで液晶材料を洗い流した後の高分子壁の水平断面を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性 (絵素 10 と同じ規則性) で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った液晶滴が作成されていることが確認された。上述したポリマーマトリックスの観察は、サンプル作成時に構造が破壊されている部分があるため、サン



ル内で最も規則性の優れている20個の液晶滴領域を選んで観察した。従って、ホトマスクについても同様の規則性が要求される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】まず、実施例1と同様に一軸配向処理を行った2枚の基板を互いにラビング方向が同一になるようにし、かつ間に2 $\mu$ mのシリカビーズを介した状態で貼り合わせ、セルを作成した。続いて、セル中に均一な混合物を注入した。その混合物は、0.018gのトリメチロールプロパンメタクリレートと、0.060gのラウリルアクリレートと、0.020gの化合物Yと、0.002gの反応開始剤(Irgacure 651)と、0.400gの強誘電性液晶材料(ZLI-4237-000)とを混合した物からなる。即ち、上記混合物は、ポリマー材料と、化合物Yである液晶性化合物と、反応開始剤と、強誘電性液晶材料とを含んだものからなる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】作製したセルの上に、ピッチを250 $\mu$ mで、離隔間隔を50 $\mu$ mとした方形の遮光部が配置されているホトマスクを絵素部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、0.1gの2官能アクリレートであるR-684(日本化薬社製)と、0.05gのステレンと、0.85gの化合物Xと、4gの液晶材料ZLI-2806( $\Delta\epsilon < 0$ :メルク社製)と、0.0025gの光開始剤Irgacure 651とを混合した混合物を作製した。作製した混合物を偏光顕微鏡下で温度を変化させながら観察したところ、結晶-ネマティック転移温度が45℃で、ネマティック-均一液体転移温度が78℃であった。該混合物を48℃(ネマティック状態)で注入し、その後、同じ温度を保ってホトマスクのドットパターン側から平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところ(1秒照射、30秒照射無し)のサイクルを20サイクル行い、その後10分間連続照射し、さらに、ホトマスクを取り除いて紫外線を10分間照射して樹脂材料を硬化させた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】作製したセルの前後に、互いに直交するよ

うに2枚の偏光板を貼り合わせて高分子壁に囲まれたECB表示素子を作製した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】比較例5は、実施例3と同様の基板の上に、同様の配向膜を成膜した後、ナイロン布によりラビング処理を行い、アンチパラレル状態になるように実施例3と同様に基板を貼り合わせ、基板間に実施例3と同様の液晶材料ZLI-2806を注入し、このようにして作製されたセルに、2枚の偏光板を互いに直交するようにセルの前後に貼り合わせて従来のECB表示素子を作製した場合である。比較例6は、実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の混合物を使用して、セルに該混合物を注入した後、ホトマスクをセルに被せず、実施例3と同様にUV照射して偏光板を貼り合わせ高分子分散型液晶素子を作製した場合である。実施例Aは、前述の実施例1又は2の範囲内に含まれるものであり、実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の混合物を使用して、セルに該混合物を注入した後、均一状態となる100℃に混合物の温度を保持し、実施例3と同様にホトマスクを被せて紫外線照射を行った。セル作製後、実施例3と同様に偏光板を貼り合わせた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】一方、比較のために、次の液晶表示素子を作製した。即ち、実施例4と同様に、基板をナイロン布で一方方向にラビング処理し、処理方向がアンチパラレルになるように2枚の基板を貼り合わせてセルを作製し、セル内に、ZLI-2806(二色製色素S-301を4%含有)を注入し、従来のGHモードの液晶表示素子を作製した。本素子は、電圧印加時に一方方向に分子が倒れているために、視角方向により、コントラストが変化し、表示特性が悪かった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】また、GH(ホストゲスト)モードに応用した場合は、GHモードが、例えば、素子中に二色性色素を添加したモードであり、分子の垂直方向と水平方向とを電氣的に利用できるために二色性色素の二色性比を最大限に利用できる。さらに、高分子壁内の二色性色素は垂直配向しているために消色方向に分子が向いてお

り、全体が消色となる状態から液晶滴部分のみが有色となる状態に電氣的に制御できるようになる。更に、FLC（強誘電性液晶）素子に応用した場合は、一軸配向に配向している高分子により、より強固に配向させることができる。これにより、FLCの最大の欠点である耐衝撃性を高分子壁で改善できる。さらに、光硬化性樹脂材料にFLCポリマーになる材料を用いた場合、この部分も電圧にตอบสนองし、またFLCとFLCポリマーで駆動電圧が異なるために階調表示を実現することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】また、本発明に使用できるポリマー材料としては、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂等が相当する。光硬化性樹脂材料としては、例えばC3以上の長鎖アルキル基またはベンゼン環を有するアクリル酸及びアクリル酸エステル、具体的にはアクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、n-ブチルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ステアリルメタアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが該当する。更には、ポリマーの物理的強度を高めるために2官能以上を有する多官能性化合物、例えばビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ネオペンチルジアクリレートなどを使用できる。更には、より好ましくは、これらのモノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した化合物、例えば2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレートなどを使用できる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】上記熱硬化性化合物としては、上記光硬化

性樹脂材料を使用することもでき、また分子中にエポキシ基を有する化合物を使用することができる。具体的には、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアネート、テトラグリシジルメタキシレンジアミン等であり、これらモノマーは、単独で使用しても良いが2種以上混合しても良い。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】液晶と重合性化合物とを混合する重量比については、液晶：重合性化合物が50：50～97：3が好ましく、更には70：30～90：10であることが望ましい。液晶材料が50%を下回ると、高分子壁の効果が高まりセルの駆動電圧が著しく上昇し実用性を失う。逆に、液晶材料が97%を上回ると高分子壁の物理的強度が低下し安定した性能が得られない。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】また、前記反応開始剤（または触媒）としては光開始剤や熱開始剤等を含み、光開始剤の場合、Irgacure184、651、907、Darocure1173、1116、2959等が使用できる。熱開始剤としては、ビフェニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシドなどのパーオキシド、ABINなどのラジカル発生剤を使用することができる。さらに、これらの重合開始剤の添加量は個々の化合物の反応性により異なり、本発明では特に限定しないが、光開始剤の場合、液晶と光硬化性樹脂（液晶性光硬化樹脂を含む）の混合物に対して0.01%～5%であることが好ましい。5%以上では、液晶と高分子の相分離速度が早すぎて制御が困難となり、液晶滴が小さくなり駆動電圧が高く、また、基板上の配向膜の配向制御力が弱くなり、かつ、絵素内に液晶領域が少なくなり（ホトマスクを使用した場合、遮光部に液晶滴が形成され）コントラストが低下する。一方、0.01%以下では、十分に高分子を硬化することができない。本発明に使用できる配向膜の材料としては、ポリイミド（具体的には、SE150（日産化学製）、サイトップ（旭硝子製））をはじめとする有機膜、SiOなどの無機膜などが使用でき、必要に応じてラビングなどの配向処理を行っても良い。